

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-133530

(43)Date of publication of application : 16.07.1985

(51)Int.Cl.

G11B 5/704

(21)Application number : 58-241051

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1983

(72)Inventor : OKITA TSUTOMU
HASHIMOTO HIROSHI
MUKODA YOSHIHITO**(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM****(57)Abstract:**

PURPOSE: To improve windability, S/N, etc. by providing an intermediate layer contg. polyester polyol having plural (meth)acryloyl groups in one molecule at the intermediate of a nonmagnetic base having specific surface roughness and a nonmagnetic base and curing the layer by radiations.

CONSTITUTION: An intermediate layer contg. polyester polyol having $\geq 0.01\mu$ surface roughness is easily obt'd. by irradiating radiations, i.e., electron rays, UV rays, etc. to said layer and polymerizing and curing the same. A magnetic layer is formed on the intermediate layer by depositing a thin ferromagnetic metallic film by evaporation or a method for coating a material contg. ferromagnetic powder and binder on said layer. The magnetic recording medium having good runnability and winding style and excellent S/N and C/N is thus obt'd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-133530

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月16日

G 11 B 5/704

7350-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体

⑯ 特 願 昭58-241051

⑰ 出 願 昭58(1983)12月22日

⑱ 発 明 者 沖 田 務 小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
⑲ 発 明 者 橋 本 博 司 小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
⑳ 発 明 者 向 田 可 人 小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
㉑ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 南足柄市中沼210番地
㉒ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 表面あらかさが $0.01\mu\text{m}$ 以上である非磁性支持体と磁性層との中間にアクリロイル基もしくはメタクリロイル基を分子中に2個以上有するポリエステルポリオールを含有する中間層を設け、該層が放射線照射されることを特徴とする磁気記録媒体。

(2) 中間層の表面あらかさが $0.01\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、磁気記録媒体に関し、さらに詳しくは高密度記録に適した磁気記録媒体に関する。

〔従来技術〕

近年、開発が進められてきている高密度記録用磁気記録媒体においては磁気ヘッドと磁気テープ

との間のいわゆる間隙損失を軽減させるため、磁性層の表面性をより高度なものとすることが要求される。この目的のためには、磁性層の製造技術、すなわち磁性粒子の分散、塗布、表面成形技術などの改良により磁性層の表面性を向上させることが必要であると共に、支持体の表面性を向上させることもまた必要となる。とくに、記録密度が高くなるにともない記録波長が小となることにより、厚み損失を逃がれるために磁性層を薄くする試みがなされてきている。それにより、支持体の表面性が磁性層の表面性に与える影響はますます大となつてきている。

しかしながら磁気記録媒体に使用される支持体の表面性を向上させることは下記の理由から限界がある。つまり、製膜して巻き取る工程において、フイルムの表面性が良いと搬送ローラーに対する摩擦抵抗が大となり、しばしば蛇行を起したり、シワが生じたりする。またフイルム間の摩擦抵抗が増大し巻き取りロールの形状にゆがみが生じたりもする。

前記の背反する問題点の解決のために、これまでに種々の試みがなされてきている。たとえば特開昭53-109605号公報には、支持体上に熱可塑性樹脂の微粒子を突出させ、巻き取り後、磁性層形成時に溶剤にて該樹脂を溶解除去する方法が記載されている。しかしながら、この方法も溶解除去の工程を要するばかりでなく、高密度記録用磁気記録媒体としての満足すべき特性を付与するにはいたっていない。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、前記の従来技術の欠点を除き、高密度記録に適する磁気記録媒体を提供することにある。

本発明の他の目的はS/N又はC/Nの優れた磁気記録媒体を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、非磁性支持体との接着力の高い中間層を有する磁気記録媒体を提供することにある。

本発明の他の目的は塗布適性の優れた中間層を有する磁気記録媒体を提供することにある。

以下、本発明について詳述する。

本発明に使用される非磁性支持体の表面あらさは表、裏で異なるものを使用することも可能であるが、そのような支持体の調製には高度の技術を要し、また製造効率も低い。そこで本発明では表裏両面の表面あらさがほぼ同一に調製された支持体を主たる適用対象とするが、本発明の範囲はこれのみにとどまるものではない。

本発明に使用される支持体は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2、6-ナフタレート等のポリエステル類；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類；セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロース誘導体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂；ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミド等のプラスチックの他に用途に応じてアルミニウム、銅、スズ、亜鉛またはこれらを含む非磁性合金、不銹鋼などの非磁性金属類；紙、プライド

本発明の更に他の目的は、耐久性の優れた磁気記録媒体を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、表面あらさ(Ra)が $0.01\mu\text{m}$ (カットオフ 0.15mm)以上である非磁性支持体と磁性層との間に、アクリロイル基またはメタクロイル基を分子中に2個以上有するポリエステルポリオール(以下、ポリエステルアクリレートと称する)を含有し、放射線照射により重合硬化された中間層を設けることにより上記の目的が達成され、顕著な効果が得られることを見出し、本発明に致つた。

すなわち、本発明は、表面あらさが $0.01\mu\text{m}$ 以上である非磁性支持体と磁性層との間にポリエステルアクリレートを含有する中間層を設け、該中間層が放射線照射されていることを特徴とする磁気記録媒体である。

また、特に、本発明の磁気記録媒体では、前記中間層の表面あらさが $0.01\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

またはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテン共重合体などの炭素数2~10の α -ポリオレフィン類を塗布またはラミネートした紙などである。

本発明における表面あらさとは、JIS-B0601の5項で定義される中心線平均あらさをさし、カットオフ値は 0.25mm である。

本発明に使用される支持体の表面あらさは $0.01\mu\text{m}$ ~ $0.5\mu\text{m}$ であり、とくに $0.015\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

支持体の裏面には走行性などの改良を目的としていわゆるバック層を設けることができる。この場合、バック層の表面あらさを $0.01\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.015\mu\text{m}$ 以上とすることにより本発明の効果は同様に発揮される。

本発明の中間層に使用されるポリエステルアクリレートは多価アルコールと多塩基酸とから成るポリエステルポリオール(ポリエステルポリオールを含む)、ラクトン環の重合あるいはOH基含有カルボン酸の自己縮合によるポリエステルポリ

オールなどの2個以上のOH基をアクリレート変換またはメタクリレート変換したものである。具体的には多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコールブタンジオール、ペンタンジオールネオペンテルグリコール、ヘキサジオール、オクロンジオール、シクロヘキサン1,4-ジオール、シクロヘキサン1,4-ジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなど、あるいはこれらの混合物、多塩基酸としてはフマル酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサン1,4-ジカルボン酸などから成るポリエステルポリオール、 γ -ブチロラクトン、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ安息香酸などのポリエステルの末端 CO_2H 基をOH基に変換したポリエステルポリオールなどをアクリロイル変換もしくはメタクリロイル変換した化合物を挙げることができる。

等の熱可塑性樹脂をウレタンアクリレートと共に用いることができる。

本発明において使用される放射線は電子線および紫外線である。紫外線を使用する場合には前記の化合物に増感剤を添加することが好ましい。増感剤としては、特に限定されないが、紫外線照射光源として通常使用される水銀灯の輝線スペクトルを生ずる254, 313, 365nmの波長においが吸光係数の比較的大なるものが好ましい。その代例としては、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルメチルケタール、ベンジルエチルケタール、ベンゾインイソブチルケトン、ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-2ジエトキシアセトフェノン、Michler's ケトンなどの芳香族ケトンが使用できる。

増感剤の混合比率は、化合物100重量部に対し0.5~20重量部、好ましくは2~15重量部、さらに好ましくは3~10重量部である。

ポリエステルアクリレート類の好ましい分子量は300以上であり、より好ましくは500以上、5,000以下である。

本発明によりポリエステルアクリレートを支持体上に設け、これに放射線照射を行なつて重合硬化させて中間層を形成すると、支持体との密着性が良好な中間層が得られ、また、表面あらしが0.01 μm 以上(このような表面あらしの支持体は製膜時の巻取り操作等に好ましい)の支持体を用いても表面性の良い(例えば、表面あらしが0.01 μm 以下)中間層を形成することができ、従つて、この上に形成する磁性層の表面性を著しく改良することができる。また、本発明による中間層を設けた場合には磁性層の塗布性も改良され、上記の表面性と相俟つて耐久性の優れ、特に高密度記録に適した磁気記録媒体を得ることができる。

本発明の中間層には、必要に応じて、塩化ビニル-塩化ビニリデン系樹脂、ウレタン樹脂、アクリロニトリルブタジエン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、軟性系樹脂、アセタール系樹脂

前記中間層を支持体上に塗設する場合、種々の有機溶媒が必要に応じて使用できる。中間層塗布液が液体である場合無溶媒でもよい。使用できる有機溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸グリコールモノエチルエーテル等のエステル系；エーテル、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン等のグリコールエーテル系；ベンゼン、トルエン、キシレン等のタール系(芳香族炭化水素)；メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、シクロルベンゼン等があげられる。

前記中間層の厚さは放射線照射による重合硬化後の測定で0.1~2 μm であることが好ましく、表面あらしは0.01 μm 以下であることが好ましい。このためには比較的低粘度の化合物、あるい

は有機溶媒の添加により低粘度に保ち塗設によるいわゆるレベリング効果をもたせることが有効な手段の1つとなる。

本発明の中間層に用いるポリエステルアクリレートは粘度が小さくこのため上記のような薄層塗布が容易に行なえしかもレベリング効果によつて中間層の表面粗さを平滑にできるという特徴と、一方支持体との接着性が良好で耐久性の良好な磁気記録媒体を提供できるという特徴を有している。

電子線加速器としてはスキヤニング方式、ダブルスキヤニング方式あるいはカーテンビーム方式が採用できるが、好ましいのは比較的安価で大出力が得られるカーテンビーム方式である。電子線特性としては、加速電圧が10～1000 kV、好ましくは50～300 kVであり、吸収線量として0.5～20メガラッド好ましくは1～10メガラッドである。加速電圧が10 kV以下の場合には、エネルギーの透過量が不足し1000 kVを超えると重合に使われるエネルギー効率が低下し経済的でない。

さらに本発明において磁気記録層となるべき強磁性金属層としては鉄、コバルト、ニッケルその他の強磁性金属あるいはFe-Co、Fe-Ni、Co-Ni、Fe-Si、Fe-Ru、Co-P、Co-B、Co-Si、Co-V、Co-Y、Co-La、Co-Ce、Co-Pr、Co-Sm、Co-Pt、Co-Mn、Fe-Co-Ni、Co-Ni-P、Co-Ni-B、Co-Ni-Ag、Co-Ni-Na、Co-Ni-Ce、Co-Ni-Zn、Co-Ni-Ga、Co-Ni-W、Co-Ni-Re、Co-Sm-Ga等の強磁性合金を真空槽内で膜を形成する方法あるいはメッキ法によつて薄膜状に形成せしめたもので、その膜厚は磁気記録媒体として使用する場合0.03 μm～2 μmの範囲であり特に0.07 μm～0.4 μmが好ましい。

本発明の磁性層に使用される強磁性粉末、各種添加剤、有機溶媒、さらに分散、塗布方式などの詳細に関しては特開昭52-108,804号、同54-21,804号、同54-4,6011号に記載されており必要に応じて本発明に適用できる。

〔実施例〕

以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説

明する。吸収線量が0.5メガラッド以下では硬化反応が不充分で、20メガラッド以上になると、硬化に使用されるエネルギー効率が低下したり、被照射体が発熱し、特にプラスチック支持体の変形するので好ましくない。

本発明の重合硬化層の上に設けられる磁性層は強磁性粉末と結合剤とを主成分とするものであつても、磁性金属薄膜であつてもよい。

本発明に適用される磁性金属薄膜の形成法は真空槽内で膜を形成する方法あるいはメッキ法によればよく、金属薄膜の形成速度の速いこと、製造工程が簡単であること、あるいは排液処理等の必要のないこと等の利点を有する真空槽内で膜を形成する方法が好ましい。真空槽内で膜を形成する方法とは希薄な気体あるいは真空空間中において析出させようという物質またはその化合物を蒸気あるいはイオン化した蒸気として基体となる支持体上に析出させる方法で真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、化学気相メッキ法等がこれに相当する。

明する。なお実施例中「部」は重量部を示す。

実施例1

14.5 μ厚のポリエチレンテレフタレート支持体上に東亜合成(株)製プロニクス M6100(分子量1000のポリエステルジアクリレート)を塗設し、加速電圧165 kV、ビーム電流5 mAで吸収線量2 Mradの電子線照射を行なつた。

上記支持体の表面あらさは0.01 μmであり、塗設層厚は0.5 μmである。

下記組成の磁性塗液をボールミルで10時間混練分散した。

Co 含有 γ-Fe ₂ O ₃	300部
(Hc: 630 Oe)	
(粒子サイズ: 0.4×0.05×0.05 μ ³)	
ポリエステルポリウレタン(エチレン	
アジペートと2,4-トリレンジイソ	
シアネートとの反応物、スチレン相	
当平均分子量 約13万)	35部
塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸	
共重合体(マレイン酸含有量3.0	

w%重合度 約400)	30部
ジメチルポリシロキサン	
(重合度約60)	2部
酢酸ブチル	300部
メチルイソブチルケトン	300部

分散後、トリイソシアネート化合物のトリメチロールプロパン付加体(分子約760、NCO含有量13.3w%、商品名:パイエルA.G.社製「デスモジュールL-75」)の75w%酢酸エチル溶液を22部加え1時間高速剪断分散して磁性塗布液を調製した。得られた塗布液を前記層の上に乾燥後の厚さが4 μ mとなるよう塗設した。ついで、直流磁場中で配向処理して100℃の熱風を送つて乾燥した。乾燥後、カレンダーリング処理を施して、1/2インチ巾にスリットしてビデオ用の磁気テープサンプル κ 1を得た。

比較例1

実施例1において中間層を塗設せず、他は実施例1と同様に磁気テープサンプル κ 2を得た。

実施例2

比較例1と同様に磁気テープサンプル κ 5を得た。

実施例4

実施例1において表面あらさ0.020 μ mのポリエチレンテレフタレート支持体を使用し、他は実施例1と同様に磁気テープサンプル κ 6を得た。

比較例3

比較例1において表面あらさ0.020 μ mのポリエチレンテレフタレート支持体を使用し、他は比較例1と同様に磁気テープサンプル κ 7を得た。

実施例5

実施例1と同様に中間層を設けた。該層上に斜め蒸着によりCo-Ni(Ni:20w%)磁性膜を、1000Å厚となるよう設け、磁気テープサンプル κ 8を得た。

比較例4

実施例5において、中間層を塗設せず、他は実施例5と同様に磁気テープサンプル κ 9を得た。

特開昭60-133530(5)

実施例1において、アロニクス M6100に代えて下記組成の塗液を調製し、塗設後80W/cmの水銀灯で1秒間紫外線照射した。

ポリエステルジアクリレート

ブタンジオールとアジピン酸とから成るポリエステルポリオール(の両末端をアクリレート化したもの)

分子量 3000

95部

ベンゾフェノン

5部

重合硬化後の厚さを0.5 μ mとした。

他は実施例1と同様に磁気テープサンプル κ 3を得た。

実施例3

実施例1において表面あらさ0.015 μ mのポリエチレンテレフタレート支持体を使用し、他は実施例1と同様に磁気テープサンプル κ 4を得た。

比較例2

比較例1において表面あらさ0.015 μ mのポリエチレンテレフタレート支持体を使用し、他は

実施例6

表面あらさ0.020 μ m、厚さ15 μ mのポリエチレンテレフタレートの上に実施例1のアロニクス M6100の代りにポリエステルジアクリレート(エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオールのジアクリレート化合物、分子量約500)を用いて実施例1と同様に処理し、磁気サンプルテープ κ 10を作成した。

比較例5

表面あらさ0.015 μ m、厚さ15 μ mのポリエチレンテレフタレートの上に実施例1のアロニクス M6100の代りにポリエステルモノアクリレート(エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオールのモノアクリレート化合物、分子量約500)を用いて実施例1と同様に処理し、磁気サンプルテープ κ 11を作成した。

以上のサンプルについてビデオ感度およびG/Nを測定した。測定方法の概略を下記に示す。

ビデオ感度: VHS方式VTR(松下電産製造、商品名「NV-8800」)を使用

して4MHzでの再生出力を測定した。

C/N : 3MHz および 3.5MHz の搬送波
(キャリア)を記録し、再生した
ときのキャリアとノイズの比(S
/Nに相当)を比較例1を基準(±
0dB)として測定した。

結果を表に示す。

表

サンプル No	実施例、 比較例別	支持体の 表面あらさ(μm)	サンプルの 特徴	中間層 表面あらさ(μm)	ビデオ感度 (dB)	C/N (dB)		中間層と支持 体の接着性
						於3MHz	於3.5MHz	
1	実施例1	0.01	中間層： アロニクスM6100(MW約1000)	0.005	+1.1	+0.6	+2.0	良
2	比較例1	0.01	中間層：なし	-	±0	±0	±0	不良
3	実施例2	0.01	中間層： ポリエステル/アクリレート(MW約3000)	0.004	+1.0	+0.5	+1.9	良
4	実施例3	0.015	中間層： アロニクスM6100	0.008	+0.5	+0.3	+1.0	良
5	比較例2	0.015	中間層：なし	-	-1.0	-0.7	-1.2	不良
6	実施例4	0.020	中間層： アロニクスM6100	0.005	+1.0	+0.5	+1.9	良
7	比較例3	0.020	中間層：なし	-	-2.0	-1.2	-1.8	不良
8	実施例5	0.01	中間層： アロニクスM6100 磁性層：Co/Ni薄膜	0.004	+3.4	+1.4	+3.5	良
9	比較例4	0.01	中間層：なし 磁性層：Co/Ni薄膜	-	+2.4	+0.9	+2.2	不良
10	実施例6	0.015	中間層： ポリエステル/アクリレート(MW約500)	0.003	+1.3	+0.7	+2.2	良
11	比較例5	0.015	中間層： ポリエステル/アクリレート(MW約500)	0.004	+1.0	+0.5	+1.5	不良

手続補正書

昭和59年2月27日

〔発明の効果〕

表より明らかなごとく、支持体の表面あらさが0.01 μm 以上で、かつ支持体と磁性層との間にポリエステルアクリレートを含む中間層を設け放射線照射し該中間層の表面あらさ0.01 μm 以下にすることによりビデオ感度およびO/Nが著しく改良された磁気記録媒体のえられることがわかる。

代理人 弁理士 (8107) 佐々木 清隆

(ほか3名)

特許庁長官殿

〔特許庁長官殿〕

1. 事件の表示
昭和58年特許願第241051号
2. 発明の名称
磁気記録媒体
3. 補正をする者
事件との関係：特許出願人
名称 (520) 富士写真フイルム株式会社
4. 代理人
〒100
住所 東京都千代田区昭和3丁目2番5号 昭和ビル20階
昭和ビル内郵便局 私書箱第49号
栄光特許事務所 電話(681)-9601(代表)
氏名 弁理士(8107) 佐々木 清隆 (ほか3名)
5. 補正命令の日付 自発
昭和 年 月 日 (発送日：昭和 年 月 日)
6. 補正により増加する発明の数 0
7. 補正の対象
「発明の詳細な説明」の欄
8. 補正の内容
「発明の詳細な説明」の欄を下記の如く補正する。

- 1) 明細書第4頁12行目、「致つた。」を「到つた。」と補正する。
- 2) 同 第7頁1～2行目、「変化」を「変性」と補正する。
- 3) 同 第8頁下から6行目、「耐久性の」を「耐久性に」と補正する。
- 4) 同 第9頁9行目、「おいが」を「おいて」と補正する。
- 5) 同 第14頁8行目、「0.01 μm 」を「0.010 μm 」と補正する。
- 6) 同 第19頁1行目、「再生出力を」の後に「比較例1(サンプルNo.2)を基準(± 0 dB)として」を加入する。
- 7) 同 第20頁張中、「支持体の表面あらさ(μm)」の列、「サンプルNo.1欄、No.2欄、No.3欄、No.8欄、No.9欄」の「0.01」を「0.010」と補正する。

以 上